

## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-187135

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>B 01 D 71/56  
71/82

識別記号

5 1 0

庁内整理番号

7824-4D  
7824-4D

⑭ 公開 平成2年(1990)7月23日

審査請求 未請求 請求項の数 58 (全12頁)

⑮ 発明の名称 アミン塩を含有する界面合成された逆浸透膜およびその製造方法

⑯ 特 願 平1-248214

⑰ 出 願 平1(1989)9月26日

優先権主張 ⑱ 1988年9月28日 ⑲ 米国(U S) ⑳ 250190

㉑ 発 明 者 ジョーン・イー・トマ アメリカ合衆国 カリフォルニア 92126、サン・ディエ  
シュク ゴ、リヴェルストーク・テラス 8979㉒ 出 願 人 ハイドラノーテイク アメリカ合衆国 カリフォルニア 92121、サン・ディエ  
ス・コーポレイション ゴ、フリントコート・アヴェニュー、スウィート・イー  
11111

㉓ 代 理 人 弁理士 佐々木 清隆 外3名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

アミン塩を含有する界面合成された逆浸透膜およびその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1. 微孔性基材上で、(i)少なくとも2個のアミン官能性基を有する本質的に単量体の芳香族ポリアミン反応体と、(2)多官能性アシルハライド又はその混合物から成る本質的に単量体の芳香族のアミン反応性反応体(このアミン反応性反応体は反応体1分子につき平均で少なくとも約2.2個のアシルハライド基を有する)とを、(3)アミン塩の存在下に界面重合することにより作成した水透過性の膜。

## 2. 下記の工程、すなわち、

(a) (i) 少なくとも2個のアミン官能性基を有する本質的に単量体の芳香族ポリアミン反応体と  
(ii) アミン塩とから成る水溶液で微孔性基材を被覆して該微孔性基材上に液体層を形成し、

(b) 該液体層を、多官能性アシルハライド又は

その混合物から成る本質的に単量体の芳香族のアミン反応性反応体の有機溶媒溶液と接触させ、尚ここで該アミン反応性反応体は反応体1分子につき平均で少なくとも約2.2個のアシルハライド基を有するものであり、そして

(c) 工程(b)の生成物を乾燥して水透過性の膜を形成することから成る方法により作成した水透過性の膜である、特許請求の範囲第1項に記載の水透過性の膜。

## 3. 下記の工程、すなわち、

(a) アミン塩から成る第1の水溶液で微孔性基材を被覆して該微孔性基材上にアミン塩層を形成し、

(b) 該アミン塩層を、少なくとも2個のアミン官能性基を有する本質的に単量体の芳香族ポリアミン反応体から成る第2の水溶液で被覆して該アミン塩層上に液体層を形成し、

(c) 該液体層を、多官能性アシルハライド又はその混合物から成る本質的に単量体の芳香族のアミン反応性反応体の有機溶媒溶液で被覆し、尚こ

ここで該アミン反応性反応体は反応体1分子につき平均で少なくとも約2.2個のアシルハライド基を有するものであり、そして

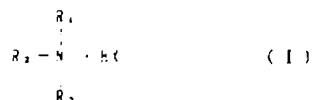
(d) 工程(c)の生成物を乾燥して水透過性の膜を形成することから成る方法により作成した水透過性の膜である、特許請求の範囲第1項に記載の水透過性の膜。

4. 該アミン塩を作成するのに使用したアミンが少なくとも約8のpKa値を有するものである、特許請求の範囲第1項に記載の水透過性の膜。

5. 該アミン塩を作成するのに使用したアミンが少なくとも約8~13のpKa値を有するものである、特許請求の範囲第4項に記載の水透過性の膜。

6. 該アミン塩を作成するのに使用したアミンが少なくとも約9~13のpKa値を有するものである、特許請求の範囲第5項に記載の水透過性の膜。

7. 該アミン塩が下記式(1)又は(2)

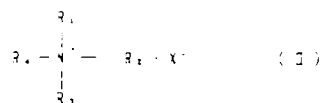


9. 該アミン塩が強酸と、トリアルキルアミン、N-アルキル-脂環式アミン、N,N-ジアルキルアミン、N,N-ジアルキルエタノールアミンおよび2環式第3アミンから成る群の少なくとも1員から選択した第3アミンか、あるいはテトラアルキルアンモニウムヒドロキシドおよびベンジルトリアルキルアンモニウムヒドロキシドから成る群の少なくとも1員から選択した第4アミンか、あるいはこれらの混合物との水溶性塩である、特許請求の範囲第1項に記載の水透過性の膜。

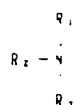
10. 該アミン塩が強酸とトリエチルアミンとの水溶性塩である、特許請求の範囲第9項に記載の水透過性の膜。

11. 該アミン反応性反応体が、イソフタロイルハライド、トリメソイルハライドおよびテレフタロイルハライドから成る群から選択した少なくとも1員である、特許請求の範囲第1項に記載の水透過性の膜。

12. 該アミン官能性基が第1アミン官能性基である、特許請求の範囲第1項に記載の水透過性の



式(1)式(2)中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>は同一であっても又異なっても良い、それぞれ炭化水素を表わし、Xはハライド、硝酸塩、硫酸塩、りん酸塩、スルホン酸塩、カルボン酸塩、ハロゲン化カルボン酸塩およびオキシハロ酸誘導体から成る群から選択した一員であり、そしてHXは



と水溶性塩を形成する強酸を表わす)

で表わされるものである、特許請求の範囲第1項に記載の水透過性の膜。

8. 該強酸が芳香族スルホン酸、脂肪族スルホン酸、脂環式スルホン酸、トリフルオロ酢酸、硝酸、塩酸および硫酸から成る群から選択したものである、特許請求の範囲第7項に記載の水透過性の膜。

膜。

13. 該ポリアミン反応体が、芳香族第1ジアミンおよびその置換誘導体、脂環式第1ジアミン、脂環式第2ジアミン、芳香族第2ジアミンおよびキシリレンジアミンから成る群から選択した少なくとも1員である、特許請求の範囲第1項に記載の水透過性の膜。

14. 該水溶液が約5.5~9のpH値を有するものである、特許請求の範囲第2項に記載の水透過性の膜。

15. 該水溶液が約7~8のpH値を有するものである、特許請求の範囲第14項に記載の水透過性の膜。

16. 該第1の水溶液が約5.5~9のpH値を有するものである、特許請求の範囲第3項に記載の水透過性の膜。

17. 該第1の水溶液が約7~8のpH値を有するものである、特許請求の範囲第16項に記載の水透過性の膜。

18. 該第2の水溶液が約5~10のpH値を有する

ものである、特許請求の範囲第3項に記載の水透過性の膜。

19. 該第2の水溶液が約7~9のpH値を有するものである、特許請求の範囲第18項に記載の水透過性の膜。

20. 該第1の水溶液が約0.25~10.0wt%の該アミン塩を含有するものである、特許請求の範囲第3項に記載の水透過性の膜。

21. 該第1の水溶液が約1.0~8.0wt%の該アミン塩を含有するものである、特許請求の範囲第20項に記載の水透過性の膜。

22. ポリアミン反応体に対するアミン塩のモル比が約0.1~4.0である、特許請求の範囲第1項に記載の水透過性の膜。

23. ポリアミン反応体に対するアミン塩のモル比が約0.6~1.4である、特許請求の範囲第22項に記載の水透過性の膜。

24. 有機溶媒溶液中のアミン反応性反応体の濃度が約0.05~5wt/vol%である、特許請求の範囲第2項に記載の水透過性の膜。

25. 有機溶媒溶液中のアミン反応性反応体の濃度が約0.1~0.5wt/vol%である、特許請求の範囲第24項に記載の水透過性の膜。

26. 有機溶媒溶液中のアミン反応性反応体の濃度が約0.05~5.0wt/vol%である、特許請求の範囲第3項に記載の水透過性の膜。

27. 有機溶媒溶液中のアミン反応性反応体の濃度が約0.1~0.5wt/vol%である、特許請求の範囲第26項に記載の水透過性の膜。

28. アミン反応性反応体に対して約5~50モル倍の過剰のポリアミン反応体を使用する、特許請求の範囲第1項に記載の水透過性の膜。

29. アミン反応性反応体に対して約10~30モル倍の過剰のポリアミン反応体を使用する、特許請求の範囲第28項に記載の水透過性の膜。

30. 微孔性基材上で、(1)少なくとも2個のアミン官能性基を有する本質的に単量体の芳香族ポリアミン反応体と、(2)多官能性アシルハライド又はその混合物から成る本質的に単量体の芳香族のアミン反応性反応体(このアミン反応性反応体は反

応体1分子につき平均で少なくとも約2.2個のアシルハライド基を有する)とを、(3)アミン塩の存在下に界面重合することから成る、水透過性の膜の製造方法。

31. 下記の工程、すなわち、

(a) (i) 少なくとも2個のアミン官能性基を有する本質的に単量体の芳香族ポリアミン反応体と  
(ii) アミン塩とから成る水溶液で微孔性基材を被覆して該微孔性基材上に液体層を形成し、

(b) 該液体層を、多官能性アシルハライド又はその混合物から成る本質的に単量体の芳香族のアミン反応性反応体の有機溶媒溶液と接触させ、尚ここで該アミン反応性反応体は反応体1分子につき平均で少なくとも約2.2個のアシルハライド基を有するものであり、そして

(c) 工程(b)の生成物を乾燥して水透過性の膜を形成することから成る方法により該水透過性の膜を作成する、特許請求の範囲第30項に記載の方法。

32. 下記の工程、すなわち、

(a) アミン塩から成る第1の水溶液で微孔性基

材を被覆して該微孔性基材上にアミン塩層を形成し、

(b) 該アミン塩層を、少なくとも2個のアミン官能性基を有する本質的に単量体の芳香族ポリアミン反応体から成る第2の水溶液で被覆して該アミン塩層上に液体層を形成し、

(c) 該液体層を、多官能性アシルハライド又はその混合物から成る本質的に単量体の芳香族のアミン反応性反応体の有機溶媒溶液で被覆し、尚ここで該アミン反応性反応体は反応体1分子につき平均で少なくとも約2.2個のアシルハライド基を有するものであり、そして

(d) 工程(c)の生成物を乾燥して水透過性の膜を形成することから成る方法により該水透過性の膜を作成する、特許請求の範囲第30項に記載の方法。

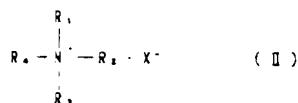
33. 該アミン塩を作成するのに使用したアミンが少なくとも約8のpKa値を有するものである、特許請求の範囲第30項に記載の方法。

34. 該アミン塩を作成するのに使用したアミンが少なくとも約8~13 pKa値を有するものである、

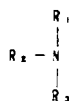
特許請求の範囲第33項に記載の方法。

35. 該アミン塩を作成するのに使用したアミンが少なくとも約9~13のpKa値を有するものである、特許請求の範囲第34項に記載の方法。

36. 該アミン塩が下記式(I)又は(II)



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ および $R_4$ は同一であっても又異なっても良く、それぞれ炭化水素を表わし； $X$ はハライド、硝酸塩、硫酸塩、りん酸塩、スルホン酸塩、カルボン酸塩、ハロゲン化カルボン酸塩およびオキシハロ酸誘導体から成る群から選択した一員であり；そして $HX$ は



40. 該アミン反応性反応体が、イソフタロイルハライド、トリメソイルハライドおよびテフタロイルハライドから成る群から選択した少なくとも1員である、特許請求の範囲第30項に記載の方法。

41. 該アミン官能性基が第1アミン官能性基である、特許請求の範囲第30項に記載の方法。

42. 該ポリアミン反応体が、芳香族第1ジアミンおよびその置換誘導体、脂環式第1ジアミン、脂環式第2ジアミン、芳香族第2ジアミンおよびキシリレンジアミンから成る群から選択した少なくとも1員である、特許請求の範囲第30項に記載の方法。

43. 該水溶液が約5.5~9のpH値を有するものである、特許請求の範囲第31項に記載の方法。

44. 該水溶液が約7~8のpH値を有するものである、特許請求の範囲第43項に記載の方法。

45. 該第1の水溶液が約5.5~9のpH値を有するものである、特許請求の範囲第32項に記載の方法。

と水溶性塩を形成する強酸を表わす)

で表わされるものである、特許請求の範囲第30項に記載の方法。

37. 該強酸が芳香族スルホン酸、脂肪族スルホン酸、脂環式スルホン酸、トリフルオロ酢酸、硝酸、塩酸および硫酸から成る群から選択したものである、特許請求の範囲第36項に記載の方法。

38. 該アミン塩が、強酸と、トリアルキルアミン、 $N$ -アルキル-脂環式アミン、 $N,N$ -ジアルキルアミン、 $N,N$ -ジアルキルエタノールアミンおよび2環式第3アミンから成る群の少なくとも1員から選択した第3アミンか、あるいはテトラアルキルアンモニウムヒドロキシドおよびベンジルトリアルキルアンモニウムヒドロキシドから成る群の少なくとも1員から選択した第4アミンか、あるいはこれらの混合物との水溶性塩である、特許請求の範囲第30項に記載の方法。

39. 該アミン塩が強酸とトリエチルアミンとの水溶性塩である、特許請求の範囲第38項に記載の方法。

46. 該第1の水溶液が約7~8のpH値を有するものである、特許請求の範囲第45項に記載の方法。

47. 該第2の水溶液が約5~10のpH値を有するものである、特許請求の範囲第32項に記載の方法。

48. 該第2の水溶液が約7~9のpH値を有するものである、特許請求の範囲第47項に記載の方法。

49. 該第1の水溶液が約0.25~10.0wt%の該アミン塩を含有するものである、特許請求の範囲第32項に記載の方法。

50. 該第1の水溶液が約1.0~8.0wt%の該アミン塩を含有するものである、特許請求の範囲第49項に記載の方法。

51. ポリアミン反応体に対するアミン塩のモル比が約0.1~4.0である、特許請求の範囲第30項に記載の方法。

52. ポリアミン反応体に対するアミン塩のモル比が約0.5~1.4である、特許請求の範囲第51項に記載の方法。

53. 有機溶媒溶液中のアミン反応性反応体の濃度が約0.05~5wt/vol%である、特許請求の範囲

第31項に記載の方法。

54. 有機溶媒溶液中のアミン反応性反応体の濃度が約0.1~0.5wt/vol%である、特許請求の範囲第53項に記載の方法。

55. 有機溶媒溶液中のアミン反応性反応体の濃度が約0.05~5.0 wt/vol%である、特許請求の範囲第32項に記載の方法。

56. 有機溶媒溶液中のアミン反応性反応体の濃度が約0.1~0.5wt/vol%である、特許請求の範囲第53項に記載の方法。

57. アミン反応性反応体に対して約5~50モル倍の過剰のポリアミン反応体を使用する、特許請求の範囲第30項に記載の方法。

58. アミン反応性反応体に対して約10~30モル倍の過剰のポリアミン反応体を使用する、特許請求の範囲第57項に記載の方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 産業上の利用分野

本発明は、液状混合物や溶液の分離に有用な界面合成逆浸透膜に関するものである。特に本発明

開発することである。

脱塩に使用される公知の膜の中には、色々な方法で作成されるたくさんの色々な種類のポリアミドが含まれる。

この広範なポリアミド膜の中でも特に重要なものは架橋芳香族ポリアミド膜である。架橋芳香族ポリアミド膜としては例えば下記の米国特許に記載のものを挙げることが出来る。

米国特許第3,904,513(McKinney等)には、架橋剤の使用および(または)光照射により芳香族ポリアミド膜を架橋することにより作成した改良された透過流量を有する逆浸透膜が記載されている。このポリアミドは、例えばアミン基とカルボキシル基との界面重合とそれに続く架橋反応とにより作成される。

米国特許第3,996,313号(Van Heuven)は、3以上の官能性を有する反応剤を使用して架橋を行なう芳香族ポリアミド膜の製造を教示している。

米国特許第4,277,344号(Cadotte)は、少なくとも2個の第1アミン置換基を有する芳香族ポリ

アミン塩を含有する芳香族ポリアミド水透過膜に関するものである。又本発明は、該膜の製造方法に関するものである。  
発明の技術的背景

選択性膜の使用により溶解した物質をその溶媒から分離出来ることは知られている。例えば逆浸透により水から塩を除去することは実用上非常に重要なことである。この分離の際の効率および経済性は、塩水又は海水から家庭用又は農業用の飲用水を作り出すために大きな経済的意義を持っている。脱塩での重大な要因は、「塩阻止率」と称する膜の能力、すなわち膜を通過しての塩濃度の減少能、ならびに「透過流量」、すなわち膜を通過する流体速度である。実用に供するためには、この透過流量は海水の場合には約55気圧の圧力下で約10ガロン/ft<sup>2</sup>-日(gfd)を超える水準で、そして塩水の場合には約15気圧の圧力下で約15gfdを超える水準でなくてはならない。当分野での研究開発の不断の目標は、脱塩に有用な高められた透過流量および(または)塩阻止率を有する膜を

アミンと少なくとも3個のアシルハライド置換基を有する芳香族アシルハライドとの界面反応生成物である逆浸透膜を開示している。その好ましい膜は、多孔性ポリスルホン基材上のポリ(フェニレンジアミントリメサミド)フィルムから成るものである。

米国特許第4,529,646号(Sundet)は、三官能芳香族アシルハライドの全部又は1部をシクロヘキサ-1,3,5-トリカルボニルクロライドを置換した同様の膜を示している。そして同様の膜が米国特許第4,520,044号、第4,544,484号および第4,626,468号(いずれもSundet)に開示されている。

米国特許第4,561,254号(Zupanec等)は、トリアールトリアミドと芳香族カルボン酸クロライドとの界面重合により作成した逆浸透複合膜を開示している。

上記の膜の内のいくつかは市販され使用可能であるが、当産業界の目標はコストを削減しそして操業効率を上げるためにより高い透過流量と塩阻

止率とを有する膜を開発することであり、継続中である。

#### 発明が解決しようとする問題点

従って本発明の目的は、高い塩阻止率と優れた透過流量とを有する界面合成逆浸透膜を提供することである。

本発明のその他の目的は以下に述べる本発明の詳細な説明から明らかであろう。

#### 問題点を解決するための手段

本発明のこれらの目的は、微孔性基材上で、(1)少なくとも2個のアミン官能性基を有する本質的に単量体の芳香族ポリアミン反応体と、(2)多官能性アシルハライド又はその混合物から成る本質的に単量体の芳香族のアミン反応性反応体(このアミン反応性反応体は反応体1分子につき平均で少なくとも約2.2個のアシルハライド基を有する)とを、(3)アミン塩の有する存在下に界面重合することにより作成した水浸透性の膜を以って達成された。

本発明の第1の態様として、芳香族多官能性ア

ここで該アミン反応性反応体は反応体1分子につき平均で少なくとも約2.2個のアシルハライド基を有するものであり、そして

(c) 工程(b)の生成物を乾燥して水透過性の膜を形成することから成る方法により作成した水透過性の膜を以って達成された。

第2の具体例として、本発明の水透過性の膜は、下記の工程、すなわち、

(a) アミン塩から成る第1の水溶液で微孔性基材を被覆して該微孔性基材上にアミン塩層を形成し、

(b) 該アミン塩層を、少なくとも2個のアミン官能性基を有する本質的に単量体の芳香族ポリアミン反応体から成る第2の水溶液で被覆して該アミン塩層上に液体層を形成し、

(c) 該液体層を、多官能性アシルハライド又はその混合物から成る本質的に単量体の芳香族のアミン反応性反応体の有機溶媒溶液で被覆し、尚ここで該アミン反応性反応体は反応体1分子につき平均で少なくとも約2.2個のアシルハライド基を

アシルハライドの溶液での被覆の前に、微孔性基材をアミン塩と芳香族ポリアミンとを含有する溶液で被覆する。

又本発明の第2の態様として、芳香族ポリアミン溶液および芳香族多官能性アシルハライド溶液での被覆の前に、微孔性基材をアミン塩溶液で被覆する。

こうして作成した膜は微孔性基材上に形成された極めて薄い膜から成る。この膜は優れた塩排除能と浸透速度とを有しており、脱塩用途に適している。

1例として、本発明の目的は、下記の工程、すなわち、

(a) (i) 少なくとも2個のアミン官能性基を有する本質的に単量体の芳香族ポリアミン反応体と(ii) アミン塩とから成る水溶液で微孔性基材を被覆して該微孔性基材上に液体層を形成し、

(b) 該液体層を、多官能性アシルハライド又はその混合物から成る本質的に単量体の芳香族のアミン反応性反応体の有機溶媒溶液と接触させ、尚

有するものであり、そして

(d) 工程(c)の生成物を乾燥して水透過性の膜を形成することから成る方法により作成される。

本発明において使用する当該微孔性基材は本発明において限定的なものではない。本発明において使用出来るこの様な微孔性基材の例としては、ポリスルホンやポリエーテルスルホンの様なポリアリーールエーテルスルホン、ポリイミドならびにポリふっ化ビニリデンから作成されるものを挙げることが出来る。好ましくはこの微孔性基材はポリアリーールスルホンから作られるものである。

又この微孔性基材の厚さも本発明においては限定的なものではない。一般に微孔性基材の厚さは約25~125 $\mu$ m、好ましくは約40~75 $\mu$ mである。

本発明で使用する本質的に単量体の芳香族ポリアミン反応体は少なくとも2個のアミン官能性基、好ましくは2~3個のアミン官能性基を有する。このアミン官能性基は第1又は第2アミン官能性基、好ましくは第1アミン官能性基である。

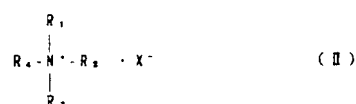
本発明において使用する当該ポリアミン反応体

は本発明において限定的なものではない。この様なポリアミン反応体の例としては、*m*-フェニレンジアミンおよび*p*-フェニレンジアミンの様な芳香族第1ジアミンおよびその置換誘導体（ここで置換基としては、メチル基又はエチル基の様なアルキル基、メトキシ基又はエトキシ基の様なアルコキシ基、ヒドロキシアルキル基、ヒドロキシ基又はハロゲン原子が挙げられる）；シクロヘキサンジアミンの様な脂環式第1ジアミン；ピペリジンおよびトリメチレンジピペリジンの様な脂環式第2ジアミン；*N,N*-ジフェニルエチレンジアミンの様な芳香族第2ジアミン；およびキシレンジアミンが挙げられる。本発明に使用される好ましいポリアミン反応体は芳香族第1ジアミンであり、より好ましくは*m*-フェニレンジアミンである。

本質的に単量体の芳香族のアミン反応性の反応体は、反応体1分子につき平均して少なくとも2.2個の多官能性アシルハライド基、好ましくは2.2～3.0個の多官能性アシルハライド基を有する。

アミン塩であっても良い。

本発明において使用するのに好ましいアミン塩としては下記式（I）および（II）に表されるものを挙げることが出来る。



（式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ および $R_4$ は同一であっても又異なっても良く、それぞれ炭化水素を表わし； $X$ はハライド、硝酸塩、硫酸塩、りん酸塩、スルホン酸塩、カルボン酸塩、ハロゲン化カルボン酸塩およびオキシハロ酸誘導体から成る群から選択した一員であり；そして $HX$ は



本発明において使用する当該アミン反応性反応体は本発明において限定的なものではない。その様なアミン反応性反応体の例としては、イソフタロイルハライド、トリメソイルハライド、テレフタロイルハライドおよびそれらの混合物が挙げられる。本発明において使用する好ましいアミン反応性反応体はイソフタロイルクロライド（IPC）およびトリメソイルクロライド（THC）である。

本発明において使用するアミン塩はアミンと酸との塩で良く、そして好ましくは第3アミンと強酸との塩である。

本文中強酸とは本質的に完全に水と反応してヒドロニウムイオンを生成する酸のことである。

この様な強酸の例としては、芳香族スルホン酸、脂肪族スルホン酸、カンファースルホン酸の様な脂環式スルホン酸、トリフルオロ酢酸、硝酸、塩酸および硫酸が挙げられる。

本発明において使用する当該アミン塩は本発明において限定的なものではなく、いかなる脂肪族、アルコキシ、脂環式、複素環式又はアルカノール

と水溶性塩を形成する強酸を表わす。

式（I）において、 $R_1$ 、 $R_2$ および $R_3$ の表わす炭化水素は好ましくは合計して3～9、より好ましくは3～6の炭素原子を有する。式（II）において、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ および $R_4$ の表わす炭化水素は合計して好ましくは4～16、より好ましくは4～13の炭素原子を有する。該炭化水素としては、例えば鎖状又は分枝状の置換又は非置換のアルキル基、アルコキシ基、アルカノール基又はベンジル基が挙げられる。更に式（I）において $R_1$ 、 $R_2$ および $R_3$ の内の2個以上が一緒に結合して環を形成しても良い。

より好ましくは本発明において使用するアミン塩は強酸と、トリメチルアミン、トリエチルアミン又はトリプロピルアミンの様なトリアルキルアミン、1-メチルピペリジンの様な*N*-アルキル脂環式アミン、*N,N*-ジメチルエチルアミン又は*N,N*-ジエチルメチルアミンの様な*N,N*-ジアルキルアミン、*N,N*-ジメチルエタノールアミンの様な*N,N*-ジアルキルエタノールアミン、およ

び3-キヌクリジノールの様な2-置式第3アミン、ならびにこれらの混合物から成る群から選択した第3アミン、あるいはテトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド又はテトラプロピルアンモニウムヒドロキシドの様なテトラアルキルアンモニウムヒドロキシド、およびベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリエチルアンモニウムヒドロキシド又はベンジルトリプロピルアンモニウムヒドロキシドの様なベンジルトリアルキルアンモニウムヒドロキシド、ならびにこれらの混合物から成る群の少なくとも1員から選択した第4アミンとの水溶性塩である。

このアミン塩は水溶性の固体として、あるいは該アミン塩を溶解した水溶液として使用される。好ましくはこのアミン塩はその水溶液として使用される。

アミン塩を形成するのに使用するアミンは好ましくは約8より大きい、より好ましくは約8-13の、最も好ましくは約9-13の $pK_a$ の値を有する。

しても良く、例えば浸漬法、噴霧法、ローラー被覆法あるいはロード被覆法等のいずれを使用して良く、そして被覆後はそのまま一般に約5秒ないし10分間、好ましくは約20秒ないし4分間放置しておく。

所望によっては更により良い結果を得るために界面活性剤を前記水溶液中に添加しても良い。本発明において使用する当該界面活性剤は本発明において限定的なものではない。この様な界面活性剤の具体例としては、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(SDBS)、ドデシル硫酸ナトリウム(SDS)、ラウリル硫酸ナトリウム(SLS)あるいはこれらの混合物を挙げることが出来る。界面活性剤は一般に約0.01~0.5wt%、好ましくは約0.1~0.25wt%の濃度で使用される。

アミン塩およびポリアミン反応体を含有する液体層形成後に、本質的に単量体の芳香族のアミン反応性の反応体を含有する有機溶媒溶液の第2の層をその上に被覆する。

一般にこの有機溶媒溶液は約0.05~5.0wt/vol

本発明の1例として、微孔性基材を一般に約0.25~10.0wt%のアミン塩、好ましくは約1.0~3.0wt%のアミン塩を含有する第1の水溶液で被覆する。この第1の水溶液はそのpH値を好ましくは約5.5~9、より好ましくは約7~8になる様に調整する。この場合、ポリアミン反応体を含有する第2の水溶液は一般に約5~10、好ましくは約7~9のpH値を有する。又更にこの場合にアミン塩およびポリアミン反応体と微孔性基材上に引々に被覆する時は、その被覆量は一般にポリアミン反応体に対するアミン塩のモル比が約0.1~4.0、好ましくは約0.6~1.4となる様に調整する。

本発明の方法の工程を簡略化するために、アミン塩の前記水溶液は又ポリアミン反応体を含有するものであっても良い。この場合にその水溶液は一般に約5.5~9、好ましくは約7~8のpH値を有する様に調整する。又この場合に、ポリアミン反応体に対するアミン塩のモル比は同様に一般に約0.1~4.0、好ましくは約0.6~1.4に調整する。

上記の水溶液はいかなる公知方法によって被覆

%、好ましくは約0.1~0.5wt/vol%のアミン反応性反応体を含有している。

本発明において使用する有機溶媒は水と混和しないものである。本発明において使用する当該有機溶媒はこれに限定的なものではない。この様な有機溶媒の例としては、ヘキサンおよびノナンの様なアルカン；シクロヘキサンの様なシクロアルカン；および1,1,2-トリクロロトリフルオロエタンを含有するFreon(デュポン社商標名)の様なそのハロゲン化誘導体；ならびにこれらの混合物を挙げることが出来る。本発明において使用する好ましい有機溶媒は8~12個の炭素原子を有するアルカンである。

アミン反応性反応体を含有する有機溶媒は例えば浸漬法や噴霧法の様ないかなる周知の方法によって被覆しても良く、そして被覆後は一般に約5秒ないし10分間、好ましくは約20秒ないし4分間そのまま放置しておく。

アミン反応性反応体に対して約5~50モル倍、より好ましくは約10~30モル倍の過剰のポリアミ



ン反応体を使用するのが好ましい。

それぞれ水溶液および有機溶媒溶液の被覆工程後に、余分の溶液を除去する。次いで、その最後の被覆および除液工程の後に得られた生成物を乾燥して水透過性の膜を形成する。ここで生成物は一般に約60～110℃で、好ましくは約70～100℃で、約1～10分間、好ましくは約2～8分間オープン中で乾燥する。

この様にして微孔性基材上にポリアミド層が形成される。こうして生成するポリアミド層の厚さは一般に約0.05～1.0 μm、好ましくは約0.15～0.5 μmである。

次に実施例を示して本発明を更に詳細に開示するが、これらは本発明を限定する意図のものではない。

#### 実施例 1

それぞれ最終濃度として2.0wt%のm-フェニレンジアミン(MPD)、2.0wt%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)および0.1wt%のドデシルベンジルスルホン酸ナトリウム(SDBS)を

水中に含有する水溶液を作成した。酢酸を使用してこの溶液のpH値が最終的に5.7となる様に調整した。この水溶液を厚さ50～70 μmの微孔性ポリスルホン基材上に注ぎかけることにより該基材をその溶液で被覆してその上に液体の層を形成した。こうして微孔性ポリスルホン基材を上記の水溶液で被覆しそしてこれを2分間そのままに放置して後に、その基材上の余分の水溶液を除去した。次いで、それぞれ最終濃度で0.05wt%のトリメチルクロライド(TMC)および0.075wt%のイソフタロイルクロライド(IPC)をIsopar(エクソン社商標名)中に含有する有機溶媒溶液を前記の液体層上に注ぎかけそして次いでこれを1分間そのままに放置することにより該液体層をこの有機溶媒溶液で被覆し、こうした後にその余分の有機溶媒溶液を基材から除去した。次にこの様にして上記の溶液で被覆した微孔性ポリスルホン基材を95℃で6分間オープン中で乾燥した。

こうして得られた水透過性の膜の性能を、2,000 ppmのNaClを含むpH7.0の水溶液を225psigで該

膜を通過させることにより測定した。

この塩阻止率は99.69%であり、そして透過流量は20.1 gfdであった。

#### 実施例 2

酢酸を使用して溶液の最終pH値を8.0に調整したこと以外は実施例1と同様の工程をくり返した。実施例1と同様の条件下でテストを行なった結果、生成した膜の塩阻止率は99.84%であり、そして透過流量は19.8 gfdであった。

#### 比較例 A～D および 実施例 3～19

アミン塩を使用しないか、あるいはTMAHの代りに下記表1に示したアミン塩を該表1に示した量使用し、そして酢酸の代りに表1に示した強酸をそれぞれ使用して最終pH値を同表1に示した値となる様に調整したこと以外は実施例1と同様の工程をくり返した。尚、より理解しやすい様に実施例1および2のデータも下記表1に併記した。

表 1

| 例    | アミン塩                     |                        |      |      | μ    |
|------|--------------------------|------------------------|------|------|------|
|      | アミン                      | 塩化率<br>wt%             | 膜    |      |      |
|      |                          |                        |      |      |      |
| 比較例A | 1                        | テトラメチルアンモニウム<br>ヒドロキシド | 2    | AA   | 5.7  |
|      | 2                        | テトラメチルアンモニウム<br>ヒドロキシド | 2    | AA   | 8.0  |
|      | 3                        | テトラメチルアンモニウム<br>ヒドロキシド | 2    | CSA  | 9.3  |
|      | 4                        | ジプロピルアミン               | 2    | CSA  | 7.8  |
|      | 5                        | トリエチルアミン               | 2    | CSA  | 7.8  |
|      |                          | --                     | --   | CSA  | 7.4  |
|      | 6                        | トリプロピルアミン              | 2    | CSA  | 8.0  |
|      | 7                        | 1-メチルピペリジン             | 2    | CSA  | 8.0  |
|      | 8                        | N,N-ジエチルメチルアミン         | 2    | CSA  | 8.0  |
|      | 9                        | N,N-ジメチルエチルアミン         | 2    | CSA  | 8.0  |
| 比較例B | 10                       | N,N-ジメチルエタノールアミン       | 2    | CSA  | 8.0  |
|      |                          | --                     | --   | CSA  | 9.0  |
| 比較例C | 11                       | N,N-ジメチル-4-アミノ<br>ピリジン | 0.32 | CSA  | 5.7  |
|      |                          | --                     | --   | CSA  | 5.7  |
| 12   | ベンジルトリメチルアンモニウム<br>クロライド | 2                      | HCE  | 7.5  |      |
|      | 13                       | テトラメチルアンモニウム<br>ヒドロキシド | 2    | HCE  | 7.4  |
| 14   | トリエチルアミン                 | 2                      | HCE  | 8.5  |      |
|      | 15                       | トリメチルアミン               | 2    | HCE  | 5.7  |
| 比較例D |                          | --                     | --   | HCE  | 5.7  |
|      | 16                       | 3-キヌクリジノール             | 0.5  | HCE  | 9.0  |
|      | 17                       | 1-メチルピペリジン             | 2    | MSA  | 7.8  |
|      | 18                       | テトラメチルアンモニウム<br>ヒドロキシド | 2    | TFAA | 7.35 |
| 19   | トリエチルアミン                 | 2                      | TFAA | 7.8  |      |

AA = 酢酸

CCA = カリウムカーボネート

MSA = メタンスルホン酸

TFAA = トリフルオロ酢酸

こうして得られた水透過性の膜を実施例1と同様にして評価し、そしてその結果を下記表2に示した。尚、より理解しやすい様に、実施例1および2の水透過性の膜についての結果も同表2に併記した。

表 2

| 例    | 塩阻止率(%) | 透過流量(gfd) |
|------|---------|-----------|
| 1    | 99.69   | 20.1      |
| 2    | 99.84   | 19.8      |
| 3    | 99.90   | 16.3      |
| 4    | 99.88   | 15.8      |
| 5    | 99.87   | 22.1      |
| 比較例A | 99.81   | 5.6       |
| 6    | 99.84   | 19.8      |
| 7    | 99.88   | 20.8      |
| 8    | 99.86   | 22.3      |
| 9    | 99.91   | 19.8      |
| 10   | 99.87   | 20.7      |
| 比較例B | 99.46   | 6.2       |
| 11   | 99.64   | 17.8      |
| 比較例C | 99.82   | 15.3      |
| 12   | 99.76   | 18.5      |
| 13   | 99.90   | 16.3      |
| 14   | 99.64   | 18.9      |
| 15   | 99.66   | 16.6      |
| 比較例D | 99.76   | 13.4      |
| 16   | 99.82   | 15.5      |
| 17   | 99.26   | 15.1      |
| 18   | 99.90   | 15.9      |
| 19   | 99.87   | 21.8      |

上記表2からも明らかである様に、本発明によりアミン塩を使用した場合には該アミン塩あるいは水溶液中に使用された酸やそのpH値等に関係なく塩阻止率に悪影響を及ぼすことなく透過流束が著しく（3倍以上も）増加していることがわかる。

#### 実施例20～24および比較例E～M

それぞれ最終濃度として2.0wt%のMPDと6.6wt%のトリエチルアミンとしょうのうスルホン酸とのアミン塩と0.1wt%のSDBSとを水中に含有する水溶液を作成した。一方比較のために、アミン塩を含有しない同様の液を作成した。しょうのうスルホン酸を使用してそれぞれの溶液の最終pH値を、下記表3に示す値に調整した。

こうして作成した水溶液を60～70μmの厚さの微孔性ポリスルホン基材に注ぎかけてそしてこれをそのまま2分間放置することにより該基材を該水溶液で被覆し、次いで余分の水溶液を除去した。

こうして水溶液で被覆した後に、表3に記載の酸塩化物を同じく表3に記載の最終濃度となる模

に含有する有機溶媒溶液をその上に注ぎかけ、次いでこれを1分間そのまま放置することにより更に被覆し、そしてその余分の有機溶媒溶液を除去した。次に、こうして上記の各溶液で被覆した微孔性ポリスルホン基材を表3に示した条件下でオーブン中で乾燥した。

表 3

| 例    | TEACSA (wt%) | pH  | 酸塩化物 | 酸塩化物濃度 (wt%) | 溶媒     | 乾燥     |         |
|------|--------------|-----|------|--------------|--------|--------|---------|
|      |              |     |      |              |        | 時間 (分) | 温度 (°C) |
| 20   | 6.6          | 8.7 | TMC  | 0.10         | Freon  | 3.5    | 70      |
| 比較例E | -            | 8.7 | TMC  | 0.10         | Freon  | 3.5    | 70      |
| 21   | 6.6          | 8.7 | TMC  | 0.10         | Isopar | 6.0    | 95      |
| 比較例F | -            | 8.7 | TMC  | 0.10         | Isopar | 6.0    | 95      |
| 22   | 6.6          | 8.6 | 混合物A | 0.125        | Isopar | 6.0    | 95      |
| 比較例G | -            | 8.6 | 混合物A | 0.125        | Isopar | 6.0    | 95      |
| 23   | 6.6          | 8.7 | 混合物B | 0.125        | Isopar | 6.0    | 95      |
| 24   | 6.6          | 8.7 | 混合物B | 0.125        | Freon  | 3.5    | 70      |
| 比較例H | -            | 8.7 | 混合物B | 0.125        | Freon  | 3.5    | 70      |
| 25   | 6.6          | 8.7 | TMC  | 0.125        | Freon  | 3.5    | 70      |
| 比較例I | -            | 8.7 | TMC  | 0.125        | Freon  | 3.5    | 70      |
| 26   | 6.6          | 7.0 | 混合物B | 0.125        | Freon  | 6.0    | 95      |
| 27   | 6.6          | 7.0 | 混合物B | 0.25         | Freon  | 6.0    | 95      |
| 28   | 6.6          | 7.0 | 混合物B | 0.25         | Freon  | 3.5    | 70      |
| 29   | 6.6          | 7.0 | 混合物C | 0.125        | Freon  | 3.5    | 70      |
| 比較例J | -            | 7.0 | 混合物C | 0.125        | Freon  | 3.5    | 70      |
| 30   | 6.6          | 7.0 | 混合物C | 0.125        | Isopar | 6.0    | 95      |
| 比較例K | -            | 7.0 | 混合物C | 0.125        | Isopar | 6.0    | 95      |
| 31   | 6.6          | 7.0 | 混合物B | 0.125        | Freon  | 3.5    | 70      |
| 比較例L | -            | 7.0 | 混合物B | 0.125        | Freon  | 3.5    | 70      |
| 32   | 6.6          | 7.0 | 混合物B | 0.125        | Isopar | 6.0    | 95      |
| 比較例M | -            | 7.0 | 混合物B | 0.125        | Isopar | 6.0    | 95      |

TEACSA → トリエチルアミンとしょうのうスルホン酸とのアミン塩

混合物A → 70wt% のIPC と30wt% のTMC との混合物

混合物B → 60wt% のIPC と40wt% のTMC との混合物

混合物C → 50wt% のIPC と50wt% のTMC との混合物

こうして作成した水透過性の膜を実施例1と同様にして評価し、そして結果を下記表4に示した。

表 4

| 例                            | 塩阻止率(%)                                   | 透過流量(g/d)                           |
|------------------------------|---|-------------------------------------|
| 20<br>比較例B                   | 99.78<br>99.37                            | 18.4<br>14.2                        |
| 21<br>比較例F                   | 99.80<br>99.84                            | 19.4<br>5.7                         |
| 22<br>比較例G                   | 99.58<br>99.16                            | 14.1<br>2.6                         |
| 23<br>24<br>比較例H             | 99.85<br>99.25<br>98.35                   | 26.3<br>20.0<br>10.2                |
| 25<br>比較例I                   | 99.69<br>99.63                            | 19.3<br>16.3                        |
| 26<br>27<br>28<br>29<br>比較例J | 99.79<br>99.81<br>99.78<br>99.83<br>99.72 | 20.1<br>22.6<br>18.8<br>20.7<br>5.0 |
| 30<br>比較例K                   | 99.84<br>99.75                            | 25.8<br>7.7                         |
| 31<br>比較例L                   | 99.60<br>99.50                            | 21.9<br>12.2                        |
| 32<br>比較例M                   | 99.45<br>99.63                            | 21.2<br>6.2                         |

上記表4からも明らかである様に、本発明によりアミン塩を使用した場合には当該有機溶媒溶液や使用した水溶液のpH値等には関係なく塩阻止率に悪影響を及ぼすことなく透過流量が著しく(3倍以上も)増加していることがわかる。

以上本発明を詳細にその好ましい態様を挙げて説明したが、本発明はその趣旨および範囲を逸脱することなく種々の変更や改良を行なうことが出来るものであることは当業者には容易に理解し得るものであろう。

代理人 弁理士(8107) 佐々木 清 隆

(ほか3名)

